

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-39711

(P2000-39711A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000. 2. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/028		G 0 3 F 7/028	
7/00	5 0 3	7/00	5 0 3
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平11-97338

(22) 出願日 平成11年4月5日 (1999. 4. 5)

(31) 優先権主張番号 特願平10-139624

(32) 優先日 平成10年5月21日 (1998. 5. 21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 前本 一夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版原版

(57) 【要約】

【課題】 露光後の後処理なく、直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができ、低露光領域においても良好な耐刷性を有し、かつ露光後印刷するまでの間にかぶりにくい感光性平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 中心線表面粗さ (R a) 0. 3 0 μ m 以上 0. 5 5 μ m 以下の表面処理されたアルミ支持体上に、(a) 水溶性あるいは水に分散可能なポリマー、

(b) 少なくとも1個以上の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたオリゴマー、及び

(c) λ_{max} が 3 3 0 n m 以上 3 7 5 n m 以下であり、且つ、λ_{max} の吸光度 A と 4 0 0 n m の吸光度 B の関係が B / A < 0. 1 の式を満たす光重合開始系、を含有する感光性組成物からなる感光層を設けることを特徴とする。(a) 水溶性ポリマーとしては、スルホン酸 (塩) 基を含有するものが好ましい。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 中心線表面粗さ(Ra) 0.30μm以上0.55μm以下の表面処理されたアルミ支持体上に、

下記(a)～(c)を含有する感光性組成物からなる感光層を設けることを特徴とする感光性平版印刷版原版。

(a) 水溶性あるいは水に分散可能なポリマー、

(b) 少なくとも1個以上の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたオリゴマー、

(c) λ_{\max} が330nm以上375nm以下であり、かつ、 λ_{\max} の吸光度Aと400nmの吸光度Bの関係が $B/A < 0.1$ の式を満たす光重合開始系。

【請求項2】 前記(c)光重合開始系が、 λ_{\max} が330nm以上375nm以下であり λ_{\max} の吸光度Aと400nmの吸光度Bの関係が $B/A < 0.1$ の式を満たす光重合開始剤を含有する系、あるいは光重合開始剤と増感剤とを含有する系であって、その系全体としての λ_{\max} が330nm以上375nm以下であり、 λ_{\max} の吸光度Aと400nmの吸光度Bの関係が前記関係を満たす系であることを特徴とする請求項1に記載の感光性平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は露光後、現像等の特別の処理を行うことなく、そのまま印刷機に取り付け印刷することができる感光性平版印刷版原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、感光性平版印刷版原版(以下、適宜、原版と称する)より印刷物を得るためには、原版を像に従って露光し、適当な現像液で現像して、親油性画像部と親水性非画像部を形成した平版印刷版を得る。その後、平版印刷版を保護するためにガム引きがなされ、このようなウェット処理を経た後に、印刷機に取り付けられ印刷が開始される。露光後の処理である現像処理には一般にアルカリ性もしくはアルカリ性でかつ有機溶剤類を含有した現像液が使用されるが、現像廃液による環境問題あるいは自動現像機のメンテナンスの問題があり、現像工程のないシステムが要求されている。

【0003】この問題を解決するために特表平6-502931号明細書には感光性親水性層およびその上に感光性疎水性層よりなる2層構造の感光層を有する感光性平版印刷版が記載されている。この感光性平版印刷版は露光後処理することなく直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができる。しかしながら、上層と下層の密着性が不十分のため耐刷性に問題がある。WO96/34316号明細書には光硬化性基および酸性基あるいはその塩を有するポリマーおよび光開始剤よりなる1層構造の感光性平版印刷版の記載がある。この感光性平版印刷版も露光後処理することなく直ちに印刷機に取り付けら

2

れ印刷することができるが、耐刷性が不十分であり、特に印刷時の湿し水のPHがアルカリ性になると、耐刷性が極端に劣化する。

【0004】さらに特開昭47-8657号公報には、ポリビニルピロリドン、重合体ポリカルボン酸、オレフィン性不飽和モノマー、光開始剤等を含有した感光性組成物により露光後処理することなく直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができる印刷版が得られることが記載されているが、ここで使用されている光開始剤では感度および露光後のかぶりの点で問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、露光後の後処理を必要とせず、直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができ、かつ低露光領域においても良好な耐刷性を有し、かつ露光後印刷するまでの間にかぶりにくい感光性平版印刷版原版を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】発明者等は鋭意研究の結果、特定の感光層と支持体とを組み合わせることにより、露光後の処理を必要とせず直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができかつ常に耐刷性を有している感光性平版印刷版原版を得ることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の感光性平版印刷版原版は、中心線表面粗さ(Ra) 0.30μm以上0.55μm以下の表面処理されたアルミ支持体上に、(a)水溶性あるいは水に分散可能なポリマー、(b)少なくとも1個以上の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたオリゴマー、及び(c) λ_{\max} が330nm以上375nm以下であり λ_{\max} の吸光度Aと400nmの吸光度Bの関係が $B/A < 0.1$ の式を満たす光重合開始系、を含有する感光性組成物からなる感光層を有することを特徴とする。

【0007】ここで、(c)光重合開始系は、 λ_{\max} が330nm以上375nm以下であり λ_{\max} の吸光度Aと400nmの吸光度Bの関係が $B/A < 0.1$ の式を満たす光重合開始剤を含有する系であっても、光重合開始剤と増感剤とを含有する系であって、その系全体として λ_{\max} が330nm以上375nm以下であり λ_{\max} の吸光度Aと400nmの吸光度Bの関係が前記式を満たす系であってもよい。

【0008】一般に上記の如き λ_{\max} が短波長側にある光重合性開始系を用いた場合、露光後印刷されるまでのかぶりに対しては良好となるが、感度低下が起こり低露光領域での耐刷性が問題となる。ところが中心線表面粗さ0.55μm以下の表面処理されたアルミ板支持体を使用すると低露光領域での耐刷性がアップし、かぶり難さと低露光領域における耐刷性が両立できることが今回新たに分かった。支持体上に通常の感光層を設けた平版印刷版原版においては、感光層と支持体との密着性の観点から支持体の表面粗さが粗いほど耐刷性に優れること

(3)

3

が知られているが、本発明に係る感光層では表面がなめらかな支持体と組み合わせて用いると耐刷性が向上する。この作用機構は明確ではないが、水溶性、水分散性ポリマーや λ_{\max} が短波長側にある光重合性開始系を含有してなり、現像処理を必要としない親水性に優れた感光層においては、多数枚印刷を行った後、画像部がやせてやがては親水性の支持体が露出することになるが、支持体表面の粗さがなめらかな場合には支持体の露出が起こりにくく、必要な枚数を印刷した後も親水性支持体の露出による画像抜けが生じ難く、耐刷性に優れると考えられる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用される（a）水溶性あるいは水に分散可能なポリマー（以下、適宜、水溶性・水分散性ポリマーと称する）としては、特に制限はなく、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、水溶性ナイロン、水溶性ウレタン、スルホン酸又はスルホン酸塩を含有するポリマー、水溶性セルロース誘導体、アラビアガム、ゼラチンなどの水溶性ポリマーあるいはその誘導体が挙げられる。

【0010】これらの水溶性・水分散性ポリマーとしては、その構造中に光重合に寄与する官能基を有していることが耐刷性の観点より好ましい。例えばポリビニルアルコールにグリシジルメタクリレートを高分子反応させ光重合可能な官能基を併せ持ったような水溶性・水分散性ポリマー、あるいはビニルピロリドンとアリルメタクリレートを共重合し水溶性骨格と光架橋性骨格を併せ持つような水溶性・水分散性ポリマー、あるいはメタクリル酸とアリルメタクリレートを共重合したポリマーのアンモニウム塩等をあげることができる。これらの水溶性・水分散性ポリマーの構造中に導入可能な光重合に寄与する官能基（以下、適宜、光重合性官能基と称する）としては、メタクリレート、アクリレート、アリル基等が挙げられる。これらの官能基は高分子反応により導入されてもよいし、これらの官能基を有するモノマーを水溶性・水分散性ポリマー骨格中に共重合されることにより導入されてもよい。これらの光重合性官能基はポリマー中に0.7～4.0 meq/g含有されていることが好ましく、0.7 meq/gより少ないと耐刷性の向上が見られず、添加の効果を奏さず、4.0 meq/gより多く添加すると機上現像性が低下するため好ましくない。1.2～3.0 meq/g含有されていることが特に好ましい。

【0011】ポリマーに水溶性あるいは水分散性を付与するためにはイオン性の親水性基あるいはノニオン性の親水性基をポリマー中に導入する必要があるが、印刷時の湿し水のPH依存性をなくす観点からは、ノニオン性の親水性基をポリマー中に導入することが好ましい。こ

4

れらのなかで特に好ましいものとしては、ポリビニルピロリドンあるいはその誘導体、及び、下記に詳細に述べるスルホン酸又はスルホン酸塩を含有するポリマーが挙げられる。これを用いることで湿し水のPH依存性も少なく、印刷スタート時の損紙が少なくなる。

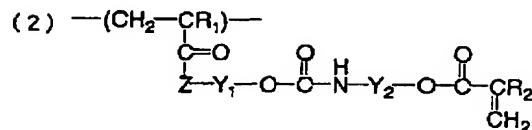
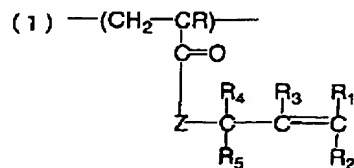
【0012】スルホン酸又はスルホン酸塩を含有するポリマー（以下、適宜、スルホン酸（塩）基含有ポリマーと称する）における塩としては、アルカリ金属塩、アミン塩、4級アンモニウム塩などが挙げられる。このポリマーも上記と同様にメタクリレート、アクリレート、アリル基等の光重合性官能基を有していることが好ましく、好ましい含有量としては、スルホン酸（塩）基はポリマー中に0.50～4.00 meq/g含有されていることが好ましく、0.50 meq/gより少ないと印刷物に汚れが発生し易くなり、4.00 meq/gより多く含有すると耐刷性が悪化するため好ましくない。

0.07～2.50 meq/g含有されていることが特に好ましい。また、光重合性官能基はポリマー中に0～6.00 meq/g含有されていることが好ましく、

6.00 meq/gより多く含有すると印刷物に汚れが発生し易くなるため好ましくない。0.5～3.4 meq/g含有されていることが特に好ましい。このスルホン酸（塩）基含有ポリマーの好ましい重合平均分子量は、2,000～1,000,000の範囲であり、さらに10,000～200,000の範囲にあるものが好ましい。具体的には、下記一般式（1）或いは（2）で表されるアクリル系重合性基含有骨格と、下記一般式（3）或いは（4）で表されるスルホン酸（塩）基含有骨格とを備えるものが好ましい。

【0013】

【化1】



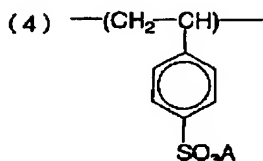
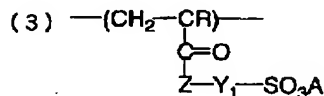
【0014】前記一般式（1）中、Rは水素原子又はメチル基を表わし、R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基から選ばれた基であり、Zは酸素、硫黄、 ---NH--- 又は ---NR'--- （R'はアルキル基を表わす）。前記一般式（2）中、R₁、R₂

(4)

は、一般式(1)におけるRと同義であり、Zは一般式(1)におけるZと同義であり、Y₁、Y₂はアルキレン基、アリーレン基を表す。

【0015】

【化2】



【0016】前記一般式(3)及び一般式(4)において、Aは水素原子、ナトリウム、及びNX₄を表し、ここでXは互いに独立に水素原子又はアルキル基を表す。また、Y₁及びZは一般式(1)及び(2)におけるのと同義である。

【0017】前記スルホン酸(塩)基含有ポリマーには、前記重合成分のほか、第3成分として他のモノマー例えば、(メタ)アクリル酸アルキル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリロニトリルなどを共重合させてもよい。

【0018】これらのポリマーの全感光性組成物中における添加量は、20~80重量%であることが好ましく、より好ましくは30~70重量%である。添加量が20重量%よりも少ないと印刷時に汚れが生じ、80重量%より多いと耐刷性が劣化する虞があり、いずれも好ましくない。また水溶性・水分散性ポリマーは1種のみを用いてもよく、2種類以上のポリマーを組合わせてもよい。

【0019】前記水溶性・水分散性ポリマーに、耐刷性の改良のため、水不溶性あるいは単独では水に分散しないポリマーを併用してもよい。これら併用するポリマーは膜強度をよりアップできるという点で極性基を有するものが好ましい。このような特性を有するポリマーに導入される好ましい極性基としてはカルボキシル基、フェノール性OH基、スルホン酸基、スルホンアミド基、リン酸基、あるいは以上官能基の塩が挙げられる。またヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、エステル基、エーテル基なども好ましく挙げられる。これらは場合によりポリマー中に重合性基を導入してたものであってもよい。

【0020】特に好適なポリマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸またはマレイン酸を必須成分として含む共重合体、例えば特公昭52-7364号公報に記載されている様な2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アク

リロニトリルまたはメタクリロニトリル、アクリル酸またはメタクリル酸および必要に応じて他の共重合可能なモノマーとの多元共重合体、特開昭53-120903号公報に記載されている様な末端がヒドロキシ基であり、かつジカルボン酸エステル残基を含む基でエステル化されたアクリル酸またはメタクリル酸、アクリル酸、またはメタクリル酸および必要に応じて他の共重合可能なモノマーとの多元共重合体、特公昭57-43890号公報に記載されている様な芳香族性水酸基を末端に有する単量体(例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドなど)、アクリル酸またはメタクリル酸および必要に応じて他の共重合可能なモノマーとの多元共重合体、特開昭56-41444号公報に記載されている様なアルキルアクリレート、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル及び不飽和カルボン酸よりなる多元共重合体、特開昭61-267042号、同61-128123号、同62-58242号に記載されているような変性ポリビニルアセタール樹脂などをあげることができる。特開昭62-123452号、同62-123453号、特開昭63-113450号、特開昭63-261350号、特開昭63-287946号、特開昭63-287947号、特開平1-134354号、特開平2-146042、特開平2-77748号などに記載されているような酸性水素原子を持つ置換基を有するポリウレタン樹脂も有用であり、本発明の化合物による貯蔵安定性改良効果がきわだって大きく、組合せる高分子バインダーとしては最も好ましい。ここで酸性水素原子を持つ置換基とは、その水中での酸解離定数(pK_a)が7以下のものを指し、例えば-COOH、-SO₂NHCOO-、-CONHSO₂-、-CONHSO₂NH-、-NHCONHSO₂-などが含まれる。特に好適なものは-COOHである。

【0021】またこの他、酸性ポリビニルアルコール誘導体や酸性セルロース誘導体も有用である。またポリビニルアセタールをアルカリ可溶化した英国特許第1370316号記載の高分子化合物も有用である。これらのポリマーの主鎖、あるいは側鎖には、所望により光重合性基を導入してもよい。導入しうる光重合性基としては、前述したの同様であり、メタクリレート、アクリレート、アリル基があげられる。このような水不溶性のポリマーの全感光性組成物中における添加量としては60重量%以下でなければならない。60重量%より多いと印刷時に汚れが生じる。更に好ましくは50重量%以下である。これらのポリマーは2種類以上組み合わせてもよい。水溶性ポリマーとしてポリビニルピロリドンあるいはその誘導体を用いた場合は、特にこれらの極性基を有するポリマーを用いるとそれらの相互作用により耐刷性がアップするため特に好ましい。

【0022】本発明の平版印刷版原版に用いる感光性組成物中には、(b)少なくとも1個以上の光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーまたオリゴ

(5)

7

マーを含有する必要がある。ここでオリゴマーとは分子量5000以下の化合物を言う。このようなモノマーあるいはオリゴマーとしては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート(以下、アクリレート又はメタクリレートを(メタ)アクリレートと表記する)、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能のアクリレートやメタクリレート; ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、(メタ)アクリル酸カルシウム、(メタ)アクリル酸バリウム、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート、米国特許4540649号公報に記載のN-メチロールアクリルアミド誘導体をあげることができるが、これらに限定されるものではない。また、さらに、日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300~308ページに光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0023】これらの多官能性モノマーの全感光性組成物における添加量としては10重量%~70重量%が好ましく、15重量%~60重量%が特に好ましい。添加量が70重量%より多いと感光層にベタツキが生じ、10重量%より少ないと感度低下が起こるため、いずれもの好ましくない。

【0024】本発明の平版印刷版原版に用いる感光性組

8

成物中には、(c) λ_{\max} が330nm以上375nm以下であり、且つ、 λ_{\max} の吸光度Aと400nmの吸光度Bの関係が $B/A < 0.1$ の式を満たす光重合開始系を含有することが必須であり、この光重合開始系は、 λ_{\max} が330nm以上375nm以下であり λ_{\max} の吸光度Aと400nmの吸光度Bの関係が $B/A < 0.1$ の式を満たす光重合開始剤を含有する系であっても、光重合開始剤と増感剤とを含有する系であって、その系全体としての λ_{\max} が330nm以上375nm以下であり、 λ_{\max} の吸光度Aと400nmの吸光度Bの関係が前記関係を満たす系であってもよい。即ち、組成物における光重合開始系全体としての λ_{\max} が330nm以上375nm以下であり λ_{\max} の吸光度Aと該光重合開始系における400nmの吸光度Bの関係が $B/A < 0.1$ の条件を満たすものでなければならない。 B/A が0.1よりも大きいと露光後印刷までの間に白灯下にさらされた場合にかぶりが生じ、印刷時の汚れの原因となる。また λ_{\max} が330nmより短波長側にある場合には、感度が極端に低く画像形成されない。この光重合系においては、特に λ_{\max} が350nm以上370nm以下の吸収を有するものが好ましい。

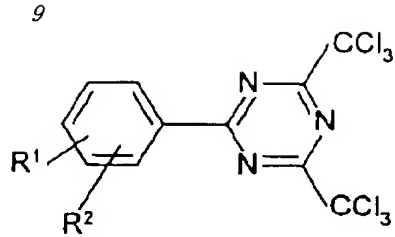
【0025】光重合開始系としては上記の条件を満たすものであれば制限はないが、特にトリアジン骨格あるいはオキサジアゾール骨格を持つ光重合開始剤あるいは増感剤とオニウム塩の組合わせによる光重合開始系が好ましい。光重合開始剤としてオニウム塩を用いた場合には、先の λ_{\max} の波長及び B/A はオニウム塩と増感剤を混合した値により決定される。本発明におけるこれらの吸収は、1-メトキシ-2-プロパノール 1リットルに該当する化合物を10mg溶解し、紫外分光光度計により紫外吸収を測定することにより得ることができる。増感剤を混合した場合は、添加した光重合開始剤と増感剤との重量比に基づき、光重合開始剤10mgに対応する増感剤を溶解し測定する。トリアジン骨格、あるいはオキサジアゾール骨格を持つ光重合開始剤としては下記一般式(I)~(III)で表される構造の化合物が特に好ましい。

【0026】

【化3】

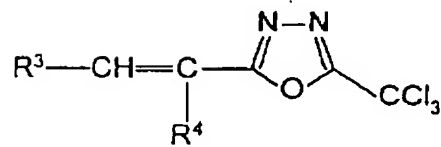
40

(6)

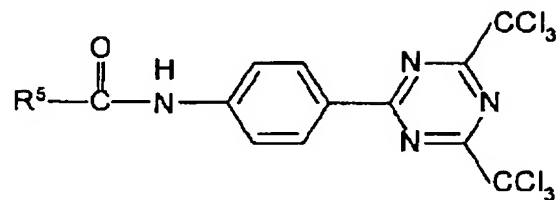


10

(I)



(II)



(III)

【0027】ここでR¹、R²は水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基を表す。R¹あるいはR²の一方が水素原子の場合はもう一方の置換基はヒドロキシル基あるいはアルコキシル基でなければならない。アルコキシル基である場合はR¹とR²が連結していてもよい。R³は置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、複素環骨格を表す。置換基としてはアルコキシル基、ヒドロキシル基、スチリル基、アルコキシスチリル基があげられる。R⁴としては水素原子あるいはアルキル基、フ

30 エニル基があげられる。R⁵としては置換基を有していてもよいフェニル基を表し置換基としては、ヒドロキシル基、アルコキシル基があげられる。光重合開始剤として好適なトリアジン骨格、あるいはオキサジアゾール骨格を持つ化合物の具体例を下記表1～2にその物性値とも記載するが、本発明はこれらの例示に制限されるものでない。

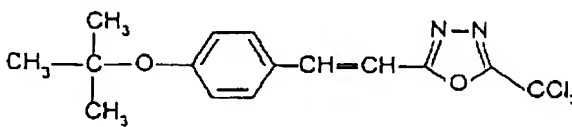
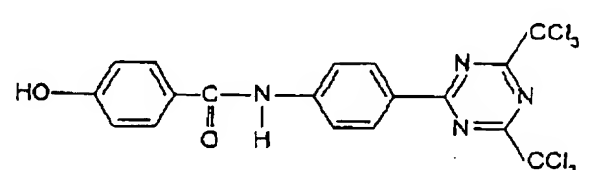
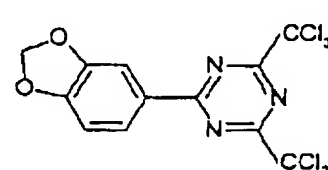
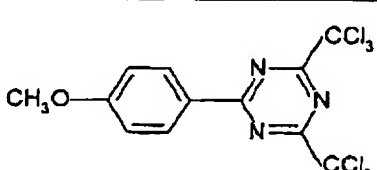
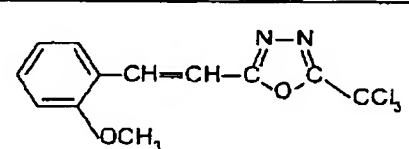
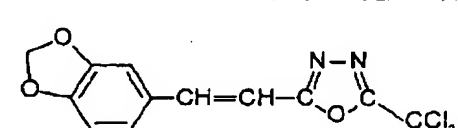
【0028】

【表1】

(7)

11

12

	光重合開始剤	λ_{\max}	B/A
No. 1		334nm	0
No. 2		357nm	0.031
No. 3		357nm	0.077
No. 4		333nm	0
No. 5		338nm	0
No. 6		346nm	0.015

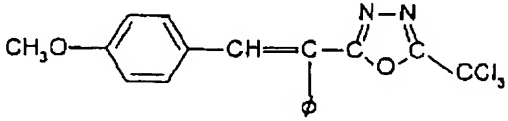
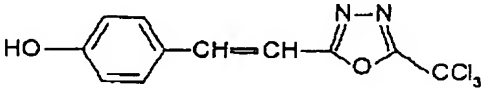
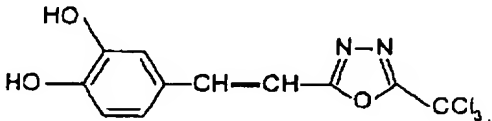
【0029】

40 【表2】

(8)

13

14

	光重合開始剤	λ_{\max}	B/A
No. 7		338nm	0
No. 8		334nm	0
No. 9		341nm	0

【0030】また、他の好ましい光重合開始剤であるオニウム塩としては、具体的にはジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩があり、これらと組み合わせ用いられる増感剤としては、9, 10-ジメトキシアントラキノン、9, 10-ジフェニルアントラセンなどがあげられるが、いずれもこの例示に制限されるものではない

【0031】本発明に用いられる感光性組成物には、さらに色素を添加することができる。該色素は、露光による可視画像（露光可視画像）と現像後の可視画像を得ることを目的として使用される。このような色素としては、フリーラジカルまたは酸と反応して色調を変化するものが好ましく使用できる。ここに「色調が変化する」とは、無色から有色の色調への変化、有色から無色あるいは異なる有色の色調への変化のいずれをも包含する。

【0032】例えば、ビクトリアピュアブルーBOH〔保土谷化学社製〕及びそのナフタレンスルホン酸塩、オイルブルー#603（オリエント化学工業社製）、パテントピュアブルー〔住友三国化学社製〕、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ベイシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m-クレゾールパープル、ローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミナフトキノン、シアノー-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系またはアントラキノンの色素が有色から無色あるいは異なる有色の色調へ変化する

る変色剤の例として挙げられる。

【0033】一方、無色から有色に変化する変色剤としては、ロイコ色素及び、例えばトリフェニルアミン、ジフェニルアミン、o-クロロアニリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルアミン、1, 2-ジアニリノエチレン、p, p', p''-トリス-ジメチルアミノトリフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルメチルイミン、p, p', p''-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、p, p', p''-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級または第2級アリールアミン系色素が挙げられる。

【0034】特に好ましくは検版性の観点から無色から有色に変化するロイコ色素が有効に用いられ、さらに好ましくはロイコトリフェニルメタン系色素であり、特にロイコクリスタルバイオレットが好ましい。上記色素は、感光製組成物中に全固形分に対して通常、好ましくは約0.5～約10重量%、より好ましくは約1～5重量%含有させる。塗布性を改良するための界面活性剤としてはフッ素系界面活性剤類、ノニオン系界面活性剤等が挙げられ、特に特開昭62-170950号、同62-226143号、米国特許第3,787,351号に記載されているようなフッ素系界面活性剤（例えばメガファックF-171, 173, 177, ディフェンサMCF300, 312, 313〔以下大日本インキ化学工業（株）製〕、モディパーF-100, 102, 110〔以下日本油脂（株）製〕等が好ましい。

(9)

15

【0035】更に、この感光性組成物中には熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えばヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。ワックス剤としてはベヘン酸、ベヘン酸アミド、ステアリン酸などの長鎖アルキル基を有するカルボン酸、そのエステルあるいはアミドなどを挙げることができる。

【0036】感光層を形成する上での塗膜の柔軟性、耐磨耗性を付与するための可塑剤としては、例えばブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー、この中で特にリン酸トリクレジルが好ましい。

【0037】汚れを防止するための低分子酸性化合物としては、リン酸、亜リン酸、ピロリン酸、フェニルホスホン酸、蔞酸、ホウ酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、3-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸、2-スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、イソプロピルナフタレンスルホン酸、tert-ブチルナフタレンスルホン酸、リンゴ酸、酒石酸、ジピコリン酸、トリカルバソル酸、ポリアクリル酸およびその共重合体、ポリビニルホスホン酸及びその共重合体、ポリビニルスルホン酸及びその共重合体、5-ニトロナフタレン-1-ホスホン酸、4-クロロフェノキシメチルホスホン酸、ナトリウムフェニル-メチル-ピラゾロンスルホネート、くえん酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ホスホノエタン-1, 2, 2-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジスルホン酸などが好ましい。

【0038】現像促進剤としては、例えば高級アルコール、酸無水物、アニオン界面活性剤が好ましい。また、画像部の感脂性を向上させるための感脂化剤(例えば、特開昭55-527号公報記載のステレン-無水マレイン酸共重合体のアルコールによるハーフエステル化物、p-tert-ブチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂などのノボラック樹脂、p-ヒドロキシステレンの脂肪酸エステル等、等が好ましく用いられる。これらの添加剤の添加量はその使用対象、目的によって異なるが、一般には全固形分に対して、0.01~30重量%である。

【0039】このような感光性組成物を、中心線表面粗さ(Ra)0.30μm以上0.55μm以下の表面処

16

理されたアルミ支持体上に塗布、乾燥して感光層を形成し、本発明の感光性平版印刷版原版とする。

【0040】本発明に用いる支持体は印刷時の寸法精度を高める点でアルミニウム支持体でなければならない。なお、本発明におけるアルミ支持体は、アルミニウム合金製支持体を含む。また、アルミニウム材としてはIS材が好ましい。また、アルミニウム材の表面は、保水性を高め、感光層との密着性を向上させる目的で表面処理されていることが望ましい。たとえば、粗面化方法としては、一般に公知のブラシ研摩法、ボール研摩法、電解エッチング、化学的エッチング、液体ホーニング、サンドブラスト法の方法及びこれらの組合せがあげられ、好ましくはブラシ研摩法、電解エッチング、化学的エッチング及び液体ホーニングがあげられ、これらのうちで、特に電解エッチングの使用を含む粗面化方法が好ましい。さらに、特開昭54-63902号に記載されているようにブラシ研摩した後電解エッチングする方法も好ましい。

【0041】また、電解エッチングの際に用いられる電解浴としては、酸、アルカリまたはそれらの塩を含む水溶液あるいは有機溶剤を含む水性溶液が用いられ、これらのうちで特に塩酸、硝酸またはそれらの塩を含む電解液を好ましい。さらに、粗面化処理の施されたアルミニウム板は、必要に応じて酸またはアルカリの水溶液にてデスマット処理される。こうして得られたアルミニウム板は、陽極酸化処理されることが望ましく、特に好ましくは、硫酸またはリン酸を含む浴で処理する方法があげられる。

【0042】また、更に必要に応じて米国特許第2, 714, 066号明細書や米国特許第3, 181, 461号明細書に記載されている珪酸塩処理(ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム)、米国特許第2, 946, 638号明細書に記載されている弗化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第3, 201, 247号明細書に記載されているホスホモリブデート処理、英国特許第1, 108, 559号に記載されているアルキルチタネート処理、独国特許第1, 091, 433号明細書に記載されているポリアクリル酸処理、独国特許第1, 134, 093号明細書や英国特許第1, 230, 447号明細書に記載されているポリビニルホスホン酸処理、特公昭44-6409号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第3, 307, 951号明細書に記載されているフィチン酸処理、特開昭58-16893号や特開昭58-18291号の各公報に記載されている親水性有機高分子化合物と2価の金属との塩による処理、特開昭59-101651号公報に記載されているスルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗りによって親水化処理を行なったもの、特開昭60-64352号公報に記載されている酸性染料による着色を行なったものは特に好ましい。その他の親水化処理方法としては米国特許第3,

(10)

17

658, 662号明細書に記載されているシリケート電着をも挙げることが出来る。また、砂目立て処理及び陽極酸化後、封孔処理を施したものも好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩又は有機塩を含む熱水溶液への浸漬ならびに水蒸気浴などによって行なわれる。

【0043】本発明に用いられるのに適した支持体についてさらに詳しく言うと、まず鉄を0.1~0.5%、ケイ素を0.03~0.3%、銅を0.003~0.03%さらにチタンを0.01%~0.1%含有するISアルミニウム板をアルカリ好ましくは1~30%の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム等の水溶液に、20~80℃の温度で5秒~250秒間浸漬して、エッチングする。エッチング浴には、アルミニウムをアルカリの1/5程度加えてもよい。次いで、10~30%硝酸又は硫酸水溶液に20~70℃の温度で5秒~250秒間浸漬して、アルカリエッチング後の中和およびスマット除去を行う。

【0044】このアルミニウム合金板の表面清浄化後、以下に示す粗面化処理が行われる。粗面化処理としては、ブラシ研磨又は／および電解エッチング処理が適している。電解液の温度は、通常10~60℃である。この際に使用される交流電流は、正負の極性が交互に交換されたものであれば、矩形波、台形波、正弦波いずれのものも用いることができ、通常の商用交流の単相および三相交流電流を用いることができる。また電流密度は、5~100A/dm²で、10~300秒間処理することが望ましい。

【0045】なお、本発明におけるアルミニウム合金支持体の中心線表面粗さ(Ra)は、ブラシ研磨の際のブラシ径または電解エッチング処理の電気量によって調整し、0.30~0.55μmとする必要があり、0.35~0.50μmの範囲が特に好ましい。中心線表面粗さが0.30μmより小さいと水幅が狭く、また印刷時に版面が光り見にくくなってしまい、また、0.55μmより大きいと耐刷性が劣化してしまう。このように砂目立てされたアルミニウム合金は、10~50%の熱硫酸(40~60℃)や希薄なアルカリ(水酸化ナトリウム等)により表面に付着したスマットが除去されるのが好ましい。アルカリで除去した場合は、引続いて洗浄のため酸(硝酸または硫酸)に浸漬して中和する。

【0046】表面のスマット除去を行なった後、陽極酸化皮膜が設けられる。陽極酸化法は、従来よりよく知られている方法を用いることができるが、硫酸が最も有用な電解液として用いられる。それについて、リン酸もまた有用な電解液である。さらに特開昭55-28400号公報に開示されている硫酸とリン酸の混酸もまた有用である。

【0047】硫酸法は通常直流電流で処理が行なわれるが、交流を用いることも可能である。硫酸の濃度は5~30%で使用され、20~60℃の温度範囲で5~25

18

0秒間電解処理されて、表面に1~10g/m²の酸化皮膜が設けられる。この電解液には、アルミニウムイオンが含まれている方が好ましい。さらにこのときの電流密度は1~20A/dm²が好ましい。リン酸法の場合には、5~50%の濃度、30~60℃の温度で、10~300秒間、1~15A/dm²の電流密度で、処理される。このようにして、処理されたアルミニウム支持体にはさらに米国特許第2,714,066号明細書に記載されたようなシリケート類による表面処理を行なうのが望ましい。また支持体上には特開昭59-101651号に記載されているような下塗り層が設けられているものも好ましい。

【0048】上述の感光性組成物を支持体上に設けるには、感光性ジアゾ樹脂、本発明の高分子バインダー、本発明のフッ素系界面活性剤および必要に応じて種々の添加剤の所定量を適当な溶媒(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、メチルセロソルブアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、乳酸メチル、乳酸エチル、エチレンジクロライド、ジメチルスルホキシド、水等中に溶解させ感光性組成物の塗布液を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥すればよい。用いられる溶媒は単独でもよいが、メチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール、乳酸メチルのような高沸点溶媒とメタノール、メチルエチルケトンのような低沸点溶媒との混合物とすると更に好ましい。塗布する際の感光性組成物の固形分濃度は1~50重量%の範囲とすることが望ましい。この場合、感光性組成物の塗布量は、おおむね、0.2~10g/m²(乾燥重量)程度とすればよく、さらに好ましくは0.5~3g/m²とするとよい。

【0049】感光層上には相互に独立して設けられた突起物により構成されるマット層があるのが好ましい。マット層の目的は密着露光におけるネガ画像フィルムと感光性平版印刷版原版との真空密着性を改良することにより、真空引き時間を短縮し、さらに密着不良による露光時の微小網点のつぶれを防止することである。マット層の塗布方法としては、特開昭55-12974号に記載されているパウダリングされた固体粉末を熱融着する方法、特開昭58-182636号に記載されているポリマー含有水をスプレーし乾燥させる方法などがあり、どの方法でもよいが、マット層自体が湿し水あるいはインキに溶解するか、あるいはこれにより除去可能な物が望ましい。

【0050】支持体上に塗布、形成された感光層は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光するかデジタルデータによりレーザー等で像様に露光すること

(11)

19

により原画に対してネガのレリーフ像を与える。露光に好適な光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ストロボ、紫外線、レーザー光線などが挙げられる。

【0051】本発明の平版印刷版原版は、このように露光を行なった後、現像処理等の後処理を行うことなく直接印刷機に取付けて印刷することができる。

【0052】印刷方法としてはどのようなタイプの印刷機を用いても良く、(1) 湿し水をつけた後にインクをつけ印刷する方法 (2) インクをつけた後に湿し水をつけ印刷方法 (3) 湿し水とインクを同時につけ印刷する方法 (4) 水あるいはクリーナーで非画像部を拭き取った後に上記 (1) (2) (3) の方法により印刷する方法などがあげられ、いずれの場合も、非画像部の残存が見られない良好な印刷物が得られ、耐刷性も良好である。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0054】(実施例1~6) 99.5%アルミニウムに、銅を0.01%、チタンを0.03%、鉄を0.3%、ケイ素を0.1%含有する、JIS A 1050アルミニウム材の厚み0.24mm圧延板を、400メッシュのパミストン(共立窯業製)の20重量%水懸濁液と、ブラシ(毛)径0.30mmの回転ナイロンブラシ(6-10ナイロン)とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。これを15重量%水酸化ナ*

[下塗液-1]

メチルメタクリレート/エチルアクリレート/ 0.02 g
2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスル
ホン酸ナトリウム共重合体(60/25/15モル比)
メタノール 100 g

【0057】次に下記感光液1(光重合開始剤を表3に記載の化合物と添加量としたもの)をバーコーターを用※

[感光液1]

ポリビニルピロリドン 0.6重量部
アロニックス M-305(東亜合成(株)製) 0.4重量部
光重合開始剤(表3に記載の通り)
ベヘン酸 0.004重量部
フッ素系界面活性剤 0.01重量部
(F-176PF 20%メチルイソブチルケトン溶液
大日本インキ(株)製)
ロイコクリスタルバイオレット 0.04重量部
1-メトキシ-2-プロパノール 25重量部

【0058】感光層塗布後表面に下記組成のスプレー液を静電スプレーにて塗布し、80℃の雰囲気中に5秒間★

[スプレー液]

メチルメタクリレート/エチルアクリレート/2- 0.5 g
アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

20

*トリウム水溶液(アルミニウム5重量%含有)に浸漬してアルミニウムの溶解量が 5 g/m^2 になるようにエッチングした後、流水で水洗した。さらに、1重量%硝酸で中和し、次に0.7重量%硝酸水溶液(アルミニウムイオンとして0.5%含有)中で、陰極時電圧9.3ボルト、陽極時電圧10.5ボルトの矩形波交番波形電圧(電流比 $r=0.90$ 、特公昭58-5796号公報実施例に記載されている電流波形)を用いて 160 クーロン/dm^2 の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。水洗後、40℃の10重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、アルミニウム溶解量が 1 g/m^2 になるようにエッチングした後、水洗した。次に50℃30%の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗した。さらに、35℃20重量%硫酸水溶液(アルミニウムイオンとして0.8%含有)中で、直流を用いて多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。すなわち電流密度 13 A/dm^2 で電解を行ない、電解時間を調節して陽極酸化皮膜重量 2.0 g/m^2 の基板を作った。水洗乾燥した。

20 【0055】以上のようにして得られたアルミニウム支持体は、マクベスRD920反射濃度計で測定した反射濃度は0.28で、中心線表面粗さ(Ra)は $0.45\text{ }\mu\text{m}$ であった。なお、支持体の中心線表面粗さ(Ra)は東京精密機械社製SURFCOM触針計(触針 $10\text{ }\mu\text{R}$)を使用して測定した。上記アルミニウム板に次に示す下塗液-1を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥重量は 2 mg/m^2 であった。

【0056】

※いて塗布し、120℃で30秒間乾燥した。乾燥塗布量は 1.5 g/m^2 であった。

★さらして乾燥させることにより表面にマット加工を施した。

(12)

21

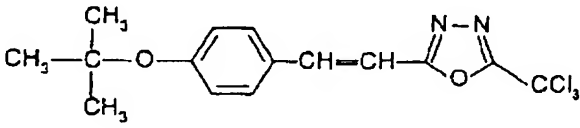
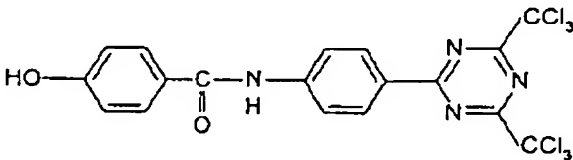
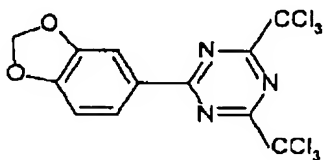
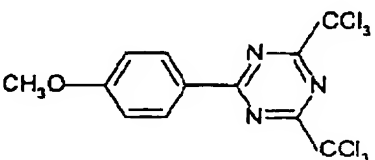
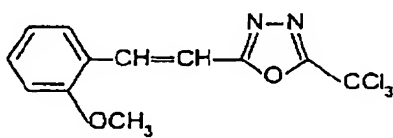
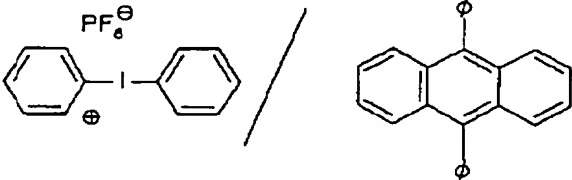
ナトリウム (60/25/15モル比) 共重合体
タートラジン
H₂O

22

0.01g
100g

【0059】

* * 【表3】

	光重合開始剤	添加量
実施例1		0.1重量部
実施例2		0.1重量部
実施例3		0.1重量部
実施例4		0.1重量部
実施例5		0.1重量部
実施例6		0.1重量部 /0.1重量部

【0060】各マットの高さは2～6μm、幅は20～150μmであり、マット全体としては約100個/m²の数があり、塗布量0.1g/m²であった。これらの感光性平版印刷版原版を、富士写真フィルム(株)製PSライトで1mの距離から1分間画像露光し、ハイデルベルグ社製印刷機SORにかけて、完全な印刷物が何

万枚得られるか(耐刷性)を調べた。また、PSライトで露光後500Luxの白灯下に4時間放置した後、ハイデルベルグ社製印刷機SORにかけて汚れ難さを調べた。結果を表4に示す。

【0061】

【表4】

(13)

23

24

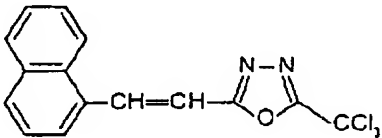
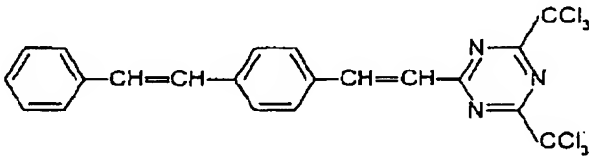
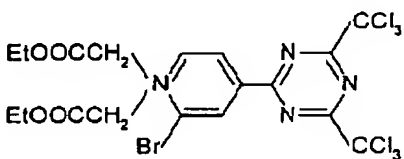
	印刷できた枚数	白灯下に放置した後の印刷汚れ
実施例 1	5 万枚	良い
実施例 2	8 万枚	良い
実施例 3	7 万枚	良い
実施例 4	4 万枚	良い
実施例 5	4 万枚	良い
実施例 6	4 万枚	良い
比較例 1	0. 5 万枚	良い
比較例 2	4 万枚	悪い
比較例 3	5 万枚	悪い

【0062】（比較例1～3）実施例1と同様に表面処理し、更に下塗り処理して得られたアルミニウム支持体に光重合開始剤以外は実施例1～6と同様にして感光液を塗布した。塗布量は 1.5 g/m^2 であった。用いた光重合開始剤の種類と添加量を表5に示す。更に実施例＊

＊1～6と同様にマットをつけ、このようにして得られた平版印刷版原版を同様にテストした結果を前記表4に併記する。

【0063】

【表5】

	光重合開始剤	添加量
比較例 1	 $\lambda_{\text{max}} \quad 325\text{nm} \quad \text{B/A} \quad 0$	0.1重量部
比較例 2	 $\lambda_{\text{max}} \quad 363\text{nm} \quad \text{B/A} \quad 0.26$	0.1重量部
比較例 3	 $\lambda_{\text{max}} \quad 376\text{nm} \quad \text{B/A} \quad 0.50$	0.1重量部

【0064】（比較例4～13）支持体を処理するナイロンブラシのブラシ（毛）径を 0.48 mm にした以外は、実施例1と同様に表面処理した中心線表面粗さ（Ra） $0.64 \mu\text{m}$ のアルミ板に更に下塗り処理して得られたアルミニウム支持体に実施例1～6及び比較例1～

3に用いたのと同じ感光液を塗布した。塗布量は 1.5 g/m^2 であった。このようにして得られた平版印刷版原版を同様にテストした。結果を表6に示す。

【0065】

【表6】

(14)

25

26

	印刷できた枚数	白灯下に放置した後の印刷汚れ
比較例 4	0. 1 万枚以下	良い
比較例 5	0. 5 万枚	良い
比較例 6	0. 5 万枚	良い
比較例 7	0. 1 万枚	良い
比較例 8	0. 1 万枚	良い
比較例 9	0. 1 万枚	良い
比較例10	0. 1 万枚	良い
比較例11	1 万枚	悪い
比較例12	1 万枚	悪い

【0066】 以上のように λ_{\max} が330nm～375nmかつ400nmの吸光度を λ_{\max} の吸光度で割った値(B/A)が0. 1より小さく、かつ中心線表面粗さ(Ra)の値が0. 45 μ mのアルミニウム支持体を用いた本発明の平版印刷版原版は、耐刷性および白灯下に放置した際の汚れ難さに優れたものであった。一方、感光性組成物が本発明の範囲外であった比較例1～3、及び支持体の中心線表面粗さ(Ra)が粗い比較例4～1 *

* 2はいずれも印刷汚れ、或いは耐刷性のいずれかに劣ることがわかった。

【0067】 (実施例7～16) 実施例1～6と同様に表面処理したアルミニウム支持体の下記の感光液2(水溶性・水分散性ポリマーを表7～9に記載の化合物と添加量としたもの)を塗布し、さらに実施例1～6と同様にマットをつけ平版印刷版原版を作成した。

〔感光液2〕

水溶性・水分散性ポリマー (表7～9に記載の通り)

ペンタエリスリトールテトラアクリレート

0. 4重量部

下記式で表される光重合開始剤

0. 01重量部

ベヘン酸

0. 004重量部

ロイコクリスタルバイオレット

0. 04重量部

1-メトキシ-2-プロパノール

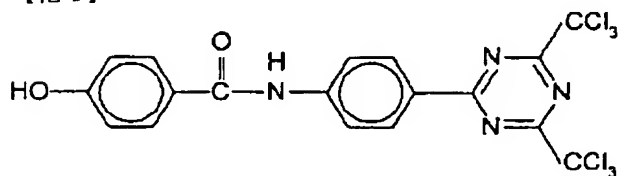
25重量部

水

2重量部

【0068】

【化4】



30 【0069】

【表7】

(15)

27

	ポリマー	添加量
実施例7	ポリビニルピロリドン	0.6重量部
実施例8	ポリビニルピロリドン $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{CH)-} \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{-} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{24mol\%} \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{-} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{8mol\%} \\ \text{COOH} \end{array}$	0.5重量部 0.1重量部
実施例9	ポリビニルピロリドン $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH=CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{20mol\%} \\ \text{COOH} \end{array}$	0.5重量部 0.1重量部
実施例10	ポリビニルピロリドン $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH=CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{COO}^{\ominus}\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{20mol\%} \\ \text{COO}^{\ominus}\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	0.5重量部 0.1重量部

28

【0070】

【表8】

(16)

29

30

	ポリマー	添加量
実施例11	<p>ポリビニルピロリドン</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{-} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{COO}^\ominus\text{N}^+\text{(CH}_3\text{)}_3 \end{array}$ <p>18mol% 50mol% 24mol% 8mol%</p>	<p>0.5重量部</p> <p>0.1重量部</p>
実施例12	<p>ポリビニルピロリドン</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_4\text{OCNHCH}_2\text{H}_4\text{OC-C(CH}_3\text{)=CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_4\text{OCNHCH}_2\text{H}_4\text{OC-C(CH}_3\text{)=CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{COO}^\ominus\text{N}^+\text{(CH}_3\text{)}_3 \end{array}$ <p>30mol% 70mol%</p>	<p>0.4重量部</p> <p>0.2重量部</p>
実施例13	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH=CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ \\ \text{COO}^\ominus\text{N}^+\text{(CH}_3\text{)}_3 \end{array}$ <p>80mol% 20mol%</p>	<p>0.6重量部</p>

【0071】

【表9】

(17)

31

32

ポリマー

添加量

実施例14

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ | \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{OC}_2\text{H}_4\text{OCNHCH}_2\text{H}_4\text{OC-C(CH}_3\text{)=CH}_2 \end{array}$$

20mol%

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{-(CH}_2\text{C)-} \\ | \\ \text{COO}^\ominus\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \end{array}$$

80mol%

0.6重量部

実施例15

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

80mol%

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-} \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{OCNCH}_2\text{H}_4\text{OC-C(CH}_3\text{)=CH}_2 \end{array}$$

20mol%

0.6重量部

実施例16

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-} \\ | \\ \text{N} \end{array}$$

80mol%

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-} \\ | \\ \text{OCNHCH}_2\text{H}_4\text{OC-C(CH}_3\text{)=CH}_2 \end{array}$$

20mol%

0.6重量部

【0072】これらの感光性平版印刷版原版を富士写真フイルム（株）製PSライトで1mの距離から1分間画像露光し、ハイデルベルグ社製印刷機SORにかけてアルカリ性湿し水を用いて完全な印刷物が何万枚得られるか（耐刷性）を調べた。また、PSライトで露光後50

0Luxの白灯下に4時間放置した後、ハイデルベルグ社製印刷機SORにかけて汚れ難さを調べた。結果を表10に示す。

【0073】

【表10】

(18)

33

34

	印刷できた枚数	白灯下に放置した後の印刷汚れ
実施例 7	7 万枚	良い
実施例 8	1 0 万枚	良い
実施例 9	1 0 万枚	良い
実施例10	9 万枚	良い
実施例11	9 万枚	良い
実施例12	9 万枚	良い
実施例13	9 万枚	良い
実施例14	8 万枚	良い
実施例15	1 2 万枚	良い
実施例16	1 2 万枚	良い

【0074】表10に明らかなように、本発明の平版印刷版原版はいずれも、白灯下に放置した後の印刷時の汚れもなく、耐刷性にも優れていた。

【0075】（比較例14、15）本発明の対象例として、実施例1～6と同様に表面処理したアルミ基板およ*

*び比較例4～12と同様に表面処理したアルミ基板に下記の感光液3を塗布して（塗布量は 1.5 g/m^2 ）、アルカリ液による現像処理が必要な感光性平版印刷版原版を作製した。

〔感光液3〕

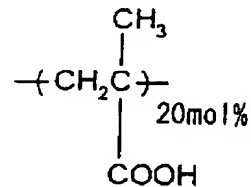
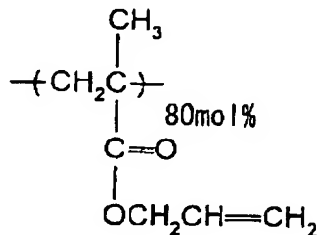
20

下記式で表されるポリマー	1.0重量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	0.3重量部
下記式で表される光重合開始剤	0.1重量部
ロイコクリスタルバイオレット	0.03重量部
ペヘン酸アミド	0.005重量部
1-メトキシ-2-プロパノール	25重量部
水	1重量部

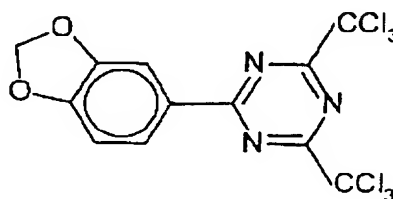
【0076】

※ ※【化5】

ポリマー



光重合開始剤



【0077】これらの感光性平版印刷版原版を富士写真 50 フィルム（株）製PSライトで1mの距離から1分間画

(19)

35

像露光し、DN-3C（富士写真フィルム（株）製）を水で2倍に希釈した現像液で現像した後、ガム処理を行い、ハイデルベルグ社製印刷機SORにかけ完全な印刷物が何枚得られるかを調べ、結果を下記表11に示し *

*た。

【0078】

【表11】

	アルミニウム支持体を表面処理したときのブラシ径	支持体の中心線表面粗さ (Ra)	印刷できた枚数
比較例14	0.30mm	0.45 μ m	10万枚
比較例15	0.48mm	0.64 μ m	15万枚

【0079】表11に明らかなように、公知の、アルカリ現像処理を必要とする感光製平版印刷版原版では、支持体の中心線表面粗さ (Ra) が粗い方が耐刷性が良好となることがわかる。

【0080】次に、(a) 水溶性あるいは水に分散可能なポリマーとしてスルホン酸（塩）基含有ポリマーを用いた例について述べる。

〔スルホン酸（塩）基含有ポリマーの合成〕

〔合成例1〕1リットルの3つ口フラスコにメタクリル酸メチル70.0g、アクリル酸エチル15.0g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸31.0g溶媒としてイソプロパノールを290g、水を28g加えた。この溶液をチッ素気流下、撹拌しながら70℃にした後、重合開始剤V-65（和光純薬製）を2.0g添加し、4時間重合を行った。得られた液に1Nの水酸化ナトリウム溶液を80g加え撹拌した後、減圧下でイソプロパノールと水を留去し、水溶性ポリマー1を110g得た。（このポリマーの構造は表12中の後述する実施例17の欄に記載する）

【0081】〔合成例2〕2リットルの3つ口フラスコにN-tert-ブチルメタクリルアミド400gおよび2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を171g、N,N-ジメチルホルムアミドを1142g加え、チッ素気流下、撹拌しながら65℃にした後、重合開始剤V-65（和光純薬製）を8g添加し、3時間重合を行った。得られた液を酢酸エチル38リットルに滴下し析出させた後乾燥し、水溶性ポリマー2を550g得た。

（このポリマーの構造は表12中の後述する実施例18の欄に記載する）

【0082】〔合成例3〕2リットルの3つ口フラスコに2-ヒドロキシエチルメタクリレート68.4g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸77.6g、溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミドを440g加えチッ素気流下、撹拌しながら65℃にした後、重合開始剤V-65（和光純薬製）を2g添加し4時間重合を行った。得られた液にN,N-ジブチルジウラレートすずを0.1g加えこれに2-イソシアネートエチルメタクリレートを93g加え100℃で5時間撹拌した後、冷却し、酢酸エチル10リットルに滴下し析出させた。※

〔感光液4〕

下記表12乃至表13に記載の水溶性ポリマー

36

10※乾燥後水溶性ポリマー6を210g得た。（このポリマーの構造は表13中の後述する実施例22の欄に記載する）

【0083】（実施例17～22）99.5%アルミニウムに、銅を0.01%、チタンを0.03%、鉄を0.3%、ケイ素を0.1%含有する、JIS A1050アルミニウム材の厚み0.24mm圧延板を、400メッシュのパミストン（共立窯業製）の20重量%水懸濁液と、ブラシ（毛）径0.30mmの回転ナイロンブラシ（6-10ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。

20【0084】これを15重量%水酸化ナトリウム水溶液（アルミニウム5重量%含有）に浸漬してアルミニウムの溶解量が5g/m²になるようにエッチングした後、流水で水洗した。さらに、1重量%硝酸で中和し、次に0.7重量%硝酸水溶液（アルミニウムイオンとして0.5%含有）中で、陰極時電圧9.3ボルト、陽極時電圧10.5ボルトの矩形波交番波形電圧（電流比r=0.90、特公昭58-5796号公報実施例に記載されている電流波形）を用いて160クーロン/dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。水洗後、40℃の10重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、アルミニウム溶解量が1g/m²になるようにエッチングした後、水洗した。次に50℃30%の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗した。

30【0085】さらに、35℃20重量%硫酸水溶液（アルミニウムイオンとして、0.8%含有）中で、直流を用いて多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。すなわち電流密度13A/dm²で電解を行ない、電解時間を調節して陽極酸化皮膜重量2.0g/m²の基板を作った。水洗乾燥した。以上のようにして得られたアルミニウム支持体は、マクベスRD920反射濃度計で測定した反射濃度は0.28で、中心線表面粗さ (Ra) は0.45 μ mであった。なお、支持体の中心線表面粗さ (Ra) は東京精密機械社製SURFCOM触針計（触針10 μ R）を使用して測定した。

40【0086】次に下記感光液4をバーコーターを用いて塗布し、120℃で30秒間乾燥した。乾燥塗布量は1.2g/m²であった。

0.6g

(20)

37	38
サートマー399 (SARTOMER社製)	0.4 g
下記式で示される光重合開始剤	0.1 g
フッ素系界面活性剤	0.01 g
(F-176PF 20%メチルイソブチルケトン溶液、 大日本インキ(株)製)	
リン酸(85%水溶液)	0.02 g
ロイコクリスタルバイオレット	0.04 g

感光層塗布後表面に下記組成のスプレー液を静電スプレーにて塗布し、80℃の雰囲気中に5秒間さらして乾燥させることにより表面にマット加工を施した。

【0088】

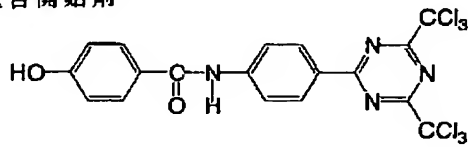
【表12】

10

【0087】

【化6】

光重合開始剤



(21)

39

40

	水溶性／水膨潤性ポリマー	スルホン酸(塩) 含量 (meq/g)	重合性基含量 (meq/g)	\bar{M}_w
実施例17	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})\text{---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ 70mol% $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})\text{---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ 15mol% $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})\text{---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{HN---C---CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 15mol%	1.10	0	30000
実施例18	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})\text{---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{HN---C---CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 70mol% $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})\text{---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{HN---C---CH}_2\text{SO}_3\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 30mol%	1.65	0	70000
実施例19	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{C})\text{---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH=CH}_2 \end{array}$ 85mol% $\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH})\text{---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{HN---C---CH}_2\text{SO}_3^- \text{N}^+(\text{CH}_3)_4 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 15mol%	1.00	5.70	90000

【0089】

40 【表13】

実施例	水溶性／水膨潤性ポリマー	スルホン酸(塩)含量(meq/g)	重合性基含量(meq/g)	Mw
実施例20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2\text{C})- \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{HN}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 50mol%	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HN}-\text{C}-\text{CH}_2\text{SO}_3^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 50mol%	1.80	2.20
実施例21	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2\text{C})- \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{HN}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ 70mol%	$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2\text{CH})- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ 30mol%	1.80	4.70
実施例22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2\text{C})- \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ 60mol%	$\begin{array}{c} -(\text{CH}_2\text{CH})- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{HN}-\text{C}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 40mol%	1.50	2.30
				150000

【 0 0 9 0 】

40

[スプレー液]

メチルメタクリレート／エチルアクリレート／２－	0.5 g
アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸	
ナトリウム（６０／２５／１５モル比）共重合体	
タートラジン	0.01 g
H ₂ O	100 g

各マットの高さは2~6 μm 、幅は20~150 μm であり、マット全体としては約100個/ m^2 の数があ
り、塗布量0.1 g/m^2 であった。

【0091】これらの感光性平版印刷版原版を、富士写

真フィルム（株）製PSライトで1mの距離から1分間
画像露光し、ハイデルベルク社製印刷機SORにかけ
て、きれいな印刷物が何枚目から得られるか（機上現像
性）、完全な印刷物が何万枚まで得られるか（耐刷製）

43

を調べた。結果を下記表14に示す。

【0092】

【表14】

	機上現像性	耐刷性
実施例17	10枚目	9万枚
実施例18	15枚目	10万枚
実施例19	15枚目	13万枚
実施例20	20枚目	12万枚
実施例21	20枚目	10万枚
実施例22	15枚目	12万枚
実施例7	20枚目	7万枚
実施例13	100枚目	9万枚

【0093】 以上のようにスルホン酸あるいはスルホン

(23)

44

酸塩を含有する水溶性ポリマーを用いると機上現像性および耐刷性のバランスが良化する。例えば、表14に併記した前記実施例7のポリビニルピロリドンを用いた場合や、実施例13のカルボン酸基を含有する水溶性ポリマーを用いた場合と比較すると、特に機上現像性に向上が見られ、耐刷性とのバランスが良化していることがわかる。

【0094】

【発明の効果】 本発明の感光性平版印刷版原版は、露光後の後処理を必要とせず、直ちに印刷機に取り付けられ印刷することができ、かつ低露光領域においても良好な耐刷性を有し、かつ露光後印刷するまでの間に白灯下に放置してもかぶりにくいという優れた効果を示した。